



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Off enlegungsschrift**
⑩ **DE 198 22 391 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 11 D 3/39
D 06 L 3/02
D 06 L 1/12

⑦ Aktenzeichen: 198 22 391.9
② Anmeldetag: 19. 5. 98
④ Offenlegungstag: 25. 11. 99

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Riebe, Hans-Jürgen, Dr., 42697 Solingen, DE;
Penninger, Josef, Dr., 40724 Hilden, DE; Völkel,
Theodor, 40699 Erkrath, DE; Lambert, Florence,
Chateau Thierry, FR

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤ Wäßriges Bleichmittel
- ⑤ Bei einem wäßrigen Bleichmittel zur Anwendung als Wäschevorbehandlungsmittel sollte das Problem der Vergeudung von Wasserstoffperoxid beim Aufgießen des Mittels auf verschmutzte Textilien, wie auch das der erhöhten oxidativen Belastung des Textils durch den Einsatz von peroxidhaltigen Vorbehandlungsmitteln, gelöst werden. Dies gelang im wesentlichen durch Bereitstellung eines Mittels mit einer Viskosität im Bereich von 200 mPa·s bis 5000 mPa·s enthaltend 0,2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasserstoffperoxid, Komplexbildner für Schwermetalle in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, Tensid in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, Radikalfänger in einer Menge bis zu 0,1 Gew.-% sowie Wasser in Mengen von 55 Gew.-% bis 90 Gew.-% und ein Verdickungssystem aus 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Elektrolyt und 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% hydrophob modifiziertem Polyurethan.

DE 198 22 391 A 1

DE 198 22 391 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein wäßriges Bleichmittel auf Wasserstoffperoxid-Basis, das insbesondere zur Anwendung als Wäschevorbehandlungsmittel, aber auch als Additiv in üblichen Waschverfahren geeignet ist, seine Verwendung als Wäschevorbehandlungsmittel sowie ein Waschverfahren unter Einsatz eines derartigen Mittels.

Um hartnäckige Anschmutzungen, sogenannte Flecken, von Textilien zu entfernen, werden diese häufig vor dem eigentlichen Waschprozeß mit speziellen Vorbehandlungsmitteln behandelt. Soweit es sich dabei um das Problem des Entfernens von bleichbaren Anschmutzungen handelt, kommen in der Regel peroxidhaltige Vorbehandlungsmittel zum Einsatz. Wegen der dann erleichterten Anwendungsbedingungen sind derartige Vorbehandlungsmittel normalerweise flüssig und werden direkt oder gegebenenfalls nach Verdünnen mit Wasser auf den Fleck gegossen. Dabei wird durch intensive und längere Einwirkzeit des peroxidhaltigen Mittels eine verbesserte Entfernung der bleichbaren Flecken aus dem Textil erreicht, wenn man das Textil anschließend einem haushaltsüblichen Waschprozeß unterwirft, wobei neben maschinellen Waschverfahren auch die sogenannte Handwäsche zum Einsatz kommen kann.

Übliche flüssige peroxidhaltige Vorbehandlungsmittel sind relativ niedrigviskos, das heißt sie weisen in der Regel Viskositäten nicht über 200 mPa · s auf. Sie enthalten neben dem Peroxid üblicherweise Wasser und Tenside, die eine Verbesserung der Benetzbarkeit der Flecken beim Auftrag des Mittels bewirken sollen. Durch die hohe Netzwirkung und die niedrige Viskosität des Mittels kommt es zu einem starken Verlaufen des Produktes auf dem behandelten Textil, so daß auch bei sorgfältigem Auftrag des Mittels in aller Regel eine wesentlich größere Fläche als der eigentliche Fleck benetzt wird. Dies führt dazu, daß ein Teil des auf das Textil aufgetragenen Peroxids nicht zur Bleiche der Anschmutzung zur Verfügung steht, sondern sozusagen vergeudet wird, weil er sich nicht in entsprechendem direkten Kontakt zum Fleck befindet. Ein weiteres Problem ergibt sich beim Eintrocknen des wäßrigen Vorbehandlungsmittels auf dem Textil dadurch, daß das Verdunsten des Wassers verstärkt an den Rändern der Flüssigkeit stattfindet, wodurch es im Sinne eines Chromatographieeffektes zu Konzentrationsgradienten der Flüssigkeitsinhaltsstoffe kommt. Hierdurch findet in der Randzone der Flüssigkeit eine Aufkonzentrierung von Flüssigkeitsinhaltsstoffen statt. Auch aus der Textiloberfläche stammende Substanzen, wie zum Beispiel Schwermetallionen, wandern verstärkt an den Rand der benetzten Fläche und treten dort in relativ hoher Konzentration auf. Dies führt zu verstärkter schwermetallkatalysierter Wasserstoffperoxid-Zersetzung im Randbereich der benetzten Fläche und damit zu einer erhöhten oxidativen Belastung der Textilfasern in diesem Bereich, was sich in bleibenden Veränderungen des Farbeindrucks bis hin zu Schädigungen des Textils äußern kann.

In der internationalen Patentanmeldung WO 96/26999 wird vorgeschlagen, diesem Problem durch den Einsatz von Chelatisierungsmitteln für Eisen, Kupfer oder Mangan zu begegnen, wohingegen in der europäischen Patentanmeldung EP 0 751 214 der Einsatz bestimmter Polyaniline zur Vermeidung von Farb- und/oder Faserschädigungen empfohlen wird. Beides führt nicht in allen Fällen zu einer völlig zufriedenstellenden Lösung.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sowohl das Problem der Vergeudung von Wasserstoffperoxid wie auch das der erhöhten oxidativen Belastung des Textils durch den Einsatz von peroxidhaltigen Vorbehandlungsmitteln gelöst werden kann, die mit Hilfe eines speziellen Verdickungssystems auf eine erhöhte Viskosität eingestellt worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein flüssiges wasserhaltiges Bleich- beziehungsweise Wäschevorbehandlungsmittel mit einer Viskosität im Bereich von 200 mPa · s bis 5000 mPa · s, enthaltend 0,2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasserstoffperoxid, Komplexbildner für Schwermetalle in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, Tensid in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, Radikalfänger in einer Menge bis zu 0,1 Gew.-% sowie Wasser in Mengen von 55 Gew.-% bis 90 Gew.-% und ein Verdickungssystem aus 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Elektrolyt und 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% hydrophob modifiziertem Polyurethan. Bei Gehalten an hydrophob modifiziertem Polyurethan in der Nähe der Obergrenze des genannten Bereiches ist der Gehalt an Elektrolyt relativ unkritisch; wenn der Gehalt an hydrophob modifiziertem Polyurethan allerdings nur bis zu 0,1 Gew.-% beträgt, soll das Gewichtsverhältnis von Elektrolyt zu hydrophob modifiziertem Polyurethan bei mindestens 5 liegen, und bei einem Gehalt an hydrophob modifiziertem Polyurethan im Bereich von über 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% liegt das Gewichtsverhältnis von Elektrolyt zu hydrophob modifiziertem Polyurethan vorzugsweise bei mindestens 2.

Als wesentlichen Bestandteil enthalten die erfindungsgemäßen Mittel Wasserstoffperoxid, das für die Bleichleistung verantwortlich ist, in Mengen von vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-%. Zur Herstellung derartiger Mittel kann auch von höher konzentriertem Wasserstoffperoxid ausgegangen werden.

Das Verdickungssystem enthält - bezogen auf gesamtes Mittel - vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% hydrophob modifiziertes Polyurethan. Geeignet ist insbesondere ein entsprechend modifiziertes ethoxyliertes Polyurethan auf der Basis von Polyethylenglykol, wie es unter dem Namen Acrysol® oder Acusol® im Handel erhältlich ist.

Als Elektrolytsalze im erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Verdickungssystem kommen insbesondere die Alkali- und/oder Erdalkalisalze, wie zum Beispiel die Natrium-, Kalium- oder Magnesiumsalze, von Mineralsäuren wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure in Frage. Das Verdickungssystem - bezogen auf gesamtes Mittel - enthält vorzugsweise 0,2 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Elektrolytsalz. In einer bevorzugten Ausgestaltung erfindungsgemäßer Mittel ist das Elektrolytsalz kein Chlorid.

Erfindungsgemäße Mittel enthalten ein Tensid oder mehrere Tenside in Mengen von vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-%, wobei insbesondere anionische Tenside, nichtionische Tenside und deren Gemische in Frage kommen. Geeignete anionische Tenside sind insbesondere solche, die Sulfat- oder Sulfonat-Gruppen enthalten. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, das heißt Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂-C₁₈-Monoolefinen mit end- oder innerständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂-C₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation gewonnen werden. Geeignet sind auch die Ester von α -Sulfotettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die α -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgtsäuren, die durch α -Sulfonierung der Methylester von Fett-

säuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α -sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palm-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α -Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Neben den Methylestern der α -Sulfofettsäuren (MES) können auch deren verseifte Disalze eingesetzt werden. Weitere geeignete Aniontenside sind sulfierte Fettsäureglycerinester, welche Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische darstellen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung durch ein Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate insbesondere bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-amerikanischen Patentschriften US 3 234 258 oder US 5 075 041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside. Geeignet sind auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_7 - C_{21} -Alkohole, wie 2-Methylverzweigte C_9 - C_{11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12} - C_{18} -g-Fettalkohole mit 1 bis 4 EO. Als weitere anionische Tenside kommen Fettsäure-Derivate von Aminosäuren, beispielsweise von N-Methyltaurin (Tauride) und/oder von N-Methylglycin (Sarkoside) in Betracht. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Sarkoside beziehungsweise die Sarkosinate und hier vor allem Sarkosinate von höheren und gegebenenfalls einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren wie Oleylsarkosinat. Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann beziehungsweise lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z. B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12} - C_{14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9 - C_{11} -Alkohole mit 7 EO, C_{13} - C_{15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12} - C_{18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12} - C_{14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12} - C_{18} -Alkohol mit 7 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die ihr ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingengeigte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zu den nichtionischen Tensiden zählen auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl, die als analytisch zu bestimmende Größe auch gebrochene Werte annehmen kann – zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (I), in der R^3CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^4 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht:



Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab. Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (II),



in der R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^5 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylenrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^6 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_1 - C_4 -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind, und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes steht. [Z] wird auch hier vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines Zuk-

kers wie Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose erhalten. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden. Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden, insbesondere zusammen mit alkoxylierten Fettalkoholen und/oder Alkylglykosiden, eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO 90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon. Als weitere Tenside kommen sogenannte Gemini-Tenside in Betracht. Hierunter werden im allgemeinen solche Verbindungen verstanden, die zwei hydrophile Gruppen pro Molekül besitzen. Diese Gruppen sind in der Regel durch einen sogenannten "Spacer" voneinander getrennt. Dieser Spacer ist in der Regel eine Kohlenstoffkette, die lang genug sein sollte, daß die hydrophilen Gruppen einen ausreichenden Abstand haben, damit sie unabhängig voneinander agieren können. Derartige Tenside zeichnen sich im allgemeinen durch eine ungewöhnlich geringe kritische Micellkonzentration und die Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers stark zu reduzieren, aus. In Ausnahmefällen werden unter dem Ausdruck Gemini-Tenside nicht nur derartige "dimere", sondern auch entsprechend "trimere" Tenside verstanden. Geeignete Gemini-Tenside sind beispielsweise sulfatierte Hydroxymischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 43 21 022 oder Dimeralkohol-bis- und Trimeralkohol-tris-sulfate und -ethersulfate gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 03 061. Endgruppenverschlossene dimere und trimere Mischether gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 195 13 391 zeichnen sich insbesondere durch ihre Bi- und Multifunktionalität aus. So besitzen die genannten endgruppenverschlossenen Tenside gute Netzeigenschaften und sind dabei schaumarm, so daß sie sich insbesondere für den Einsatz in maschinellen Wasch- oder Reinigungsverfahren eignen. Eingesetzt werden können aber auch Gemini-Polyhydroxyfettsäureamide oder Poly-Polyhydroxyfettsäureamide, wie sie in den internationalen Patentanmeldungen WO 95/19953, WO 95/19954 und WO 95/19955 beschrieben werden.

In einer bevorzugten Ausgestaltung enthält ein erfindungsgemäßes Mittel ein Tensidsystem aus Alkylethersulfat der allgemeinen Formel $R^1O-(CH_2CH_2O)_n-SO_3X$, in der R^1 ein linearer oder verzweigt-kettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, n eine Zahl von 1 bis 10 und X ein Alkali- oder Ammoniumion ist, und Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel $R^2O-(CH_2CH_2O)_m-OH$, in der R^2 ein linearer oder verzweigt-kettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und m eine Zahl von 1 bis 10 ist, im Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere von 2 : 1 bis 5 : 1.

Zu den in erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen geeigneten Komplexbildnern für Schwermetalle gehören Amino-carbonsäuren und gegebenenfalls funktionell modifizierte Phosphonsäuren, beispielsweise Hydroxy- oder Aminoalkanphosphonsäuren. Zu den brauchbaren Aminocarbonsäuren gehören beispielsweise Nitritotriessigsäure, Methylglycindiessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure. Unter den Phosphonsäuren kommen beispielsweise 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) beziehungsweise das Dinatriumsalz oder das Tetranatriumsalz dieser Säure, Ethylen-diamin-tetramethylenphosphonsäure (EDTMP), Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Auch die den genannten stickstoffhaltigen Verbindungen entsprechenden N-Oxide können eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Komplexbildnern gehört auch Ethylendiamin-N,N'-dibromsteinsäure (EDDS). Die in ihrer Säureform genannten Komplexbildner können als solche oder vorzugsweise in Form der Natriumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz von Mischungen aus Aminocarbonsäuren mit Phosphonsäuren. Komplexbildner für Schwermetalle sind in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% enthalten.

Zu den bekannten als Radikalfänger wirksamen Inhaltsstoffe, die in erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise in Mengen von 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% enthalten sind, gehören Phenole wie 1,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Butylhydroxytoluol, BHT), Hydrochinone wie Di-tert.-butyl-hydrochinon, Catechole wie Allylcatechol, alkylierte Diphenylamine oder N-Phenyl- α -Naphthylamine und Dihydrochinoline. Als bevorzugter Radikalfänger wird BHT eingesetzt. Um derartige normalerweise schlecht wasserlösliche Substanzen rasch in erfindungsgemäße Mittel einarbeiten zu können, hat es sich bewährt, sie in Form einer Lösung in einem wassermischbaren Lösungsmittel, zum Beispiel einem niederen Alkohol wie Ethanol oder Isopropanol, einzuarbeiten. Dabei ist es bevorzugt, sie so konzentriert einzusetzen, daß nur geringe Mengen derartiger Lösungsmittel, insbesondere höchstens 0,5 Gew.-%, in das erfindungsgemäße Mittel eingebracht werden.

Erfindungsgemäße Mittel sind vorzugsweise sauer und weisen insbesondere einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 auf. Zur Einstellung eines gewünschten, sich durch die Mischung der übrigen Komponenten nicht von selbst ergebenden pH-Werts können die erfindungsgemäßen Mittel systemverträgliche Säuren, insbesondere oben genannte Aminocarbon- oder Phosphonsäuren, Citronensäure, Essigsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure, aber auch Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Alkalihydrogensulfate, oder Basen, insbesondere Ammonium- oder Alkalihydroxide, enthalten.

Neben den genannten Inhaltsstoffen können erfindungsgemäße Mittel alle weiteren in Flüssigwaschmitteln üblichen Inhaltsstoffe enthalten, die mit den wesentlichen Bestandteilen, insbesondere dem Wasserstoffperoxid und dem Verdickungssystem, verträglich sind. Zu diesen gehören beispielsweise Farb- und Duftstoffe sowie gegebenenfalls optische Aufheller.

Erfindungsgemäße Mittel können in wenig aufwendiger Weise durch einfaches Vermischen ihrer Inhaltsstoffe hergestellt werden. Sie sind in der Regel nicht strukturviskos und weisen ein Newton'sches Fließverhalten auf. Ihre Viskosität bei Raumtemperatur, die zum Beispiel mit Hilfe eines Brookfield-Rotationsviskosimeters, Spindel Nr. 2, 20 Umdrehun-

gen pro Minute, gemessen werden kann, liegt vorzugsweise im Bereich von 500 mPa · s bis 2000 mPa · s, insbesondere von 600 mPa · s bis 1500 mPa · s. Sie sind homogene Systeme mit einer hohen Lagerstabilität und guten Fleckentfernungsleistung bei geringem Textilschädigungspotential. Vorzugsweise werden sie zur Vorbehandlung verschmutzter Textilien vor deren Wäsche verwendet. Zusätzlich oder stattdessen kann man sie auch in Form eines Additivs zu einem Waschmittel bei der insbesondere maschinellen Wäsche von Textilien einsetzen. Bei einem Waschverfahren unter Einsatz erfindungsgemäßer Mittel geht man vorzugsweise so vor, daß man ein flüssiges erfindungsgemäßes Mittel unverdünnt auf das verschmutzte Textil oder einen Teil des verschmutzten Textils, der den zu entfernenden Fleck umfaßt, aufbringt, es dort nur so lange einwirken läßt, daß es nicht eintrocknet, und das Textil unter Verwendung von Wasser oder gegebenenfalls einer wäßrigen Waschlauge, die ein übliches Waschmittel enthält, insbesondere unter Einsatz einer maschinellen Vorrichtung wäscht. Dabei kann man eine weitere Menge des erfindungsgemäßen Mittels dem üblichen Waschmittel und/oder der wäßrigen Waschlauge zusetzen.

Beispiele

Durch einfaches Vermischen der in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Inhaltsstoffe in den angegebenen Mengenteilen wurde ein flüssiges bleichmittelhaltiges Wäschevorbehandlungsmittel B1 hergestellt, das durch Zusatz geringer Mengen an Natronlauge auf einen pH-Wert von 3 eingestellt wurde und eine Viskosität (gemessen mit einem Brookfield-Rotationsviskosimeter, Spindel Nr. 2, 20 Umdrehungen pro Minute) von 1170 mPa · s aufwies.

Tabelle 1: Zusammensetzung (Gew.-%)

H ₂ O ₂	7,5
Ethersulfat ^{a)}	2
Niotensid ^{b)}	0,5
MgSO ₄	1,6
Acusol® 880	0,2
Komplexbildner ^{c)}	0,2
BHT	0,03
Ethanol	0,2
Wasser	auf 100

a) Texapon® NSO, Hersteller Henkel KGaA

b) Arlipon® FT, Hersteller Henkel KGaA

c) 1 : 1-Gemisch aus Na-Hydroxyethandiphosphonat und Na-Methylglycindiäacetat

1 ml oder 2 ml des Mittels B1, je nach Größe der Flecken, wurde auf künstlich hergestellte, standardisierte Anschnitzungen auf Baumwollgewebe aufgetragen, mit einem Gummiwischer verteilt und 10 Minuten einwirken lassen. Anschließend wurde die so behandelte Textilprobe zusammen mit 2 kg sauberer Füllwäsche unter Verwendung eines handelsüblichen bleichmittelfreien Feinwaschmittelpulvers V1 (Dosierung 68 g) gewaschen (Miele Novotronic® 918, 1-Gangverfahren, 40°C Kurzprogramm, Wasserhärte 16°dH). Die Remission der Gewebeprobe wurde nach dem Trocknen gemessen; in der nachfolgenden Tabelle ist der Farbabweichungswert ($\Delta\Delta E$) zum angeschnitzten Gewebe angegeben. Zum Vergleich sind die Werte, die man ohne Verwendung des erfindungsgemäßen Mittels erhält, mit angegeben.

Tabelle 2: Farbabstandswerte

Anschmutzung	V1	V1+B1
Rotwein	3,0	6,9
Tee	1,0	7,8
Makeup	17,7	26,8

Man erkennt, daß bei Einsatz des erfindungsgemäßen Mittels deutlich mehr an Anschmutzung abgelöst wird als mit dem herkömmlichen Waschmittel ohne vorherige Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels.

Patentansprüche

1. Flüssiges wäßriges Bleich- beziehungsweise Wäschevorbehandlungsmittel mit einer Viskosität im Bereich von 200 mPa · s bis 5000 mPa · s, enthaltend 0,2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Wasserstoffperoxid, Komplexbildner für Schwermetalle in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, Tensid in einer Menge bis zu 15 Gew.-%, Radikalfänger in einer Menge bis zu 0,1 Gew.-% sowie Wasser in Mengen von 55 Gew.-% bis 90 Gew.-% und ein Verdickungssystem aus 0,1 Gew.-% bis 3 Gew.-% Elektrolyt und 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% hydrophob modifiziertem Polyurethan, wobei im Verdickungssystem das Gewichtverhältnis von Elektrolyt zu hydrophob modifiziertem Polyurethan bei mindestens 5 liegt, wenn der Gehalt an hydrophob modifiziertem Polyurethan bis zu 0,1 Gew.-% beträgt.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Elektrolyt zu hydrophob modifiziertem Polyurethan bei mindestens 2 liegt, wenn der Gehalt an hydrophob modifiziertem Polyurethan im Bereich von über 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% liegt.
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 1,5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthält.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungssystem – bezogen auf gesamtes Mittel – 0,1 Gew.-% bis 0,5 Gew.-% hydrophob modifiziertes Polyurethan enthält.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungssystem – bezogen auf gesamtes Mittel – 0,2 Gew.-% bis 2,5 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 2 Gew.-% Elektrolyt enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,1 Gew.-% bis 6 Gew.-% Tensid enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Tensidsystem aus Alkylethersulfat der allgemeinen Formel $R^1O-(CH_2CH_2O)_n-SO_3X$, in der R^1 ein linearer oder verzweigt-kettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, n eine Zahl von 1 bis 10 und X ein Alkali- oder Ammoniumion ist, und Alkylpolyglykolether der allgemeinen Formel $R^2O-(CH_2CH_2O)_m-OH$, in der R^2 ein linearer oder verzweigt-kettiger Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 22 C-Atomen und m eine Zahl von 1 bis 10 ist, im Gewichtsverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1, insbesondere von 2 : 1 bis 5 : 1 enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-% Komplexbildner für Schwermetalle enthält.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,01 Gew.-% bis 0,1 Gew.-% Radikalfänger enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sauer ist und insbesondere einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 4 aufweist.
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Viskosität von 500 mPa · s bis 2000 mPa · s, insbesondere von 600 mPa · s bis 1500 mPa · s aufweist.
12. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Vorbehandlung verschmutzter Textilien vor deren Wäsche.
13. Verwendung eines Mittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 als Additiv zu einem Waschmittel bei der insbesondere maschinellen Wäsche von Textilien.
14. Verfahren zum Waschen von Textilien, dadurch gekennzeichnet, daß man ein flüssiges Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 unverdünnt auf das verschmutzte Textil oder einen Teil des verschmutzten Textils aufbringt, es dort nur so lange einwirken läßt, daß es nicht eintrocknet, und das Textil unter Verwendung von Wasser oder einer wäßrigen Waschlauge, die ein übliches Waschmittel enthält, insbesondere unter Einsatz einer maschinellen Vorrichtung wäscht.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man dem üblichen Waschmittel und/oder der wäßrigen Waschlauge ein Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zusätzlich zu der über das Textil eingebrachten Menge zusetzt.